

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Mai 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/34510 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: B32B 27/06,
C08J 7/06, 7/04, C09C 1/30, 1/40, B65D 65/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11802

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Oktober 2001 (12.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
00810976.1 20. Oktober 2000 (20.10.2000) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ALCAN TECHNOLOGY & MANAGEMENT AG
[CH/CH]; Bad. Bahnhofstr. 16, CH-8212 Neuhausen am
Rheinfall (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFFMANN, Man-
fred [DE/DE]; Radolfzeller Str. 58A, 78467 Konstanz
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: ALCAN TECHNOLOGY &
MANAGEMENT AG; Bad. Bahnhofstr. 16, CH-8212
Neuhausen am Rheinfall (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

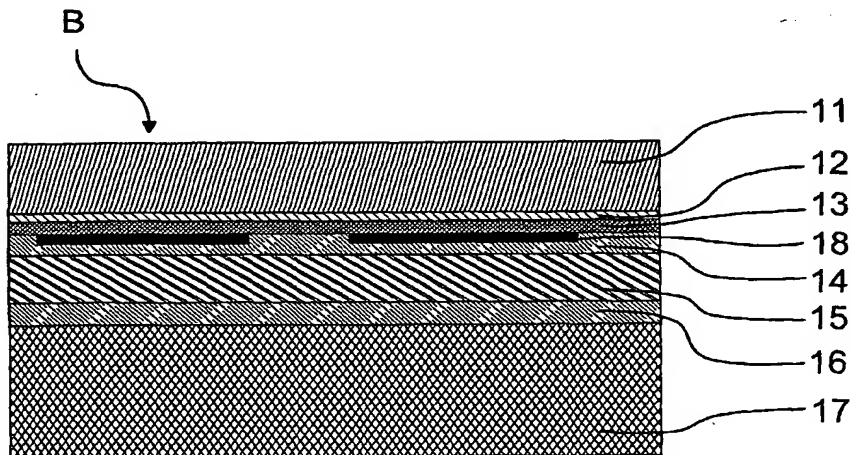
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PACKAGING MATERIAL FOR STERILE ITEMS

(54) Bezeichnung: STERILGUT-VERPACKUNGSMATERIAL



(57) Abstract: A flexible packaging material for sterile items, made from a film, or a film composite (B) with barrier properties, comprises a support film made from polyamide, polyester, or polypropylene and a thin ceramic layer (12) arranged thereon. A functional layer containing, or made from an inorganic/organic hybrid polymer (13) is applied to the thin ceramic layer (12) on the support film (11).

(57) Zusammenfassung: Ein flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial aus einer Folie oder einem Folienverbund (B) mit Barriereigenschaften enthält eine Trägerfolie (11) aus Polyamid, Polyester oder Polypropylen und darauf angeordnet eine keramische Dünnschicht (12). Auf der keramischen Dünnschicht (12) der Trägerfolie (11) ist eine funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (13) aufgetragen.

WO 02/34510 A1

Sterilgut-Verpackungsmaterial

Vorliegende Erfindung betrifft ein flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial aus einer Folie oder einem Folienverbund mit Barriereeigenschaften, enthaltend eine Trägerfolie aus Polyamid, Polyester oder Polypropylen und darauf angeordnet eine keramische Dünnschicht, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung der Folie oder des Folienverbundes.

Flexible Sterilgut-Verpackungsmaterialien, d.h. flexible sterilisierbare Verpackungsmaterialien, werden auf dem Gebiet der Nahrungsmittelverpackungen zum keimfreien Verpacken von Nahrungsmittel für Mensch und Tier eingesetzt. Die genannten Verpackungsmaterialien kommen insbesondere als Beutelverpackungen in verschiedensten Ausführungen zum Einsatz.

Flexible Sterilgut-Verpackungsmaterialien zeichnen sich durch ihre Sterilisierbarkeit aus. Das heisst, sie müssen im Vergleich zu gewöhnlichen flexiblen Verpackungsmaterialien den hohen Beanspruchungen, welche von den Sterilisationsvorgängen ausgehen, standhalten. Die Verpackungsmaterialien sollten dabei ihre vorteilhaften Eigenschaften, wie z.B. Gasdichtigkeit, möglichst beibehalten und nicht beschädigt werden.

Die Verpackungsmaterialien werden während der Sterilisation über eine gewisse Zeit, d.h. z.B. während einigen Minuten, auf Temperaturen von über 100°C erhitzt und dadurch hohen thermischen Belastungen ausgesetzt. Damit eine vollständige Tötung aller Keime und Erreger stattfindet, wird das Verpackungsgut, insbesondere fleischhaltiges Verpackungsgut, in der Regel bei sehr hohen Temperaturen von z.B. 130°C bis 140°C sterilisiert. Unter solchen extremen Sterilisationsbedingungen steigen die Anforderungen an die Verpackungsmaterialien jedoch enorm an.

Aus diesen Gründen können nur wenige flexible Verpackungsmaterialien als Sterilgut-Verpackungsmaterialien eingesetzt werden.

Flexible Sterilgut-Verpackungsmaterialien enthalten in der Regel aus Gründen der Ästhetik, der Wirtschaftlichkeit und Ökologie mehrheitlich Folien und/oder Schichten aus Kunststoff, wobei auf den Einsatz von Metallfolien soweit möglich verzichtet wird.

Flexible Sterilgut-Verpackungsmaterialien müssen häufig auch Sperreigenschaften gegenüber Gasen, z.B. Sauerstoff oder Kohlendioxid, oder Wasserdampf oder aromatischen Stoffen aufweisen. Da die Kunststofffolien oder -schichten der Verpackungsmaterialien meist

ungenügende Sperrwirkung aufweisen, enthalten die Verpackungsmaterialien weitere Folien oder Schichten mit besonderen Barriereigenschaften.

In der Verpackungstechnik werden gegenwärtig als Barrierematerialien z.B. Metalle, wie Aluminium, Polymere (EVOH oder PVDC), mit dünnen metallischen oder keramischen
5 Schichten bedampfte Polymere oder entsprechende Materialkombinationen eingesetzt.

Die DE 196 50 286 beschreibt Folien bzw. Folienverbunde mit einer Trägerfolie aus einem Kunststoff und darauf angeordnet eine oxidische Dünnschicht als Barrierschicht und auf der oxidischen Dünnschicht eine weitere Schicht aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer, einem sogenannten ORMOCER®, mit einer Schichtdicke von 1 - 15 µm. Die
10 Anordnung einer solchen ORMOCER®-Schicht auf die oxidische Dünnschicht soll die Barrierewirkung des Folienverbundes erhöhen.

Ferner beschreibt auch die US 5,645,923 Folien bzw. Folienverbunde mit einer Trägerfolie aus einem Kunststoff und darauf angeordnet eine oxidische Dünnschicht als Barrierschicht. Auf der oxidischen Dünnschicht ist eine weitere Schicht aus einem nach dem Sol-Gel-
15 Verfahren hergestellten Sol-Gel-Lack angeordnet. Die Anordnung dieses Sol-Gel-Lackes auf der oxidischen Dünnschicht soll die Barrierewirkung des Folienverbundes erhöhen.

Nicht alle der aufgezählten Barrierematerialien eignen sich jedoch zum Einsatz in Sterilgut-Verpackungsmaterialien und gewisse Barrierematerialien, wie z.B. die genannten ORMOCER®e oder allgemein Sol-Gel-Lacke sind überdies in den vorgeschlagenen anzu-
20 wendenden Mengen sehr teuer.

Es sind z.B. sterilisierbare Folienverbunde bekannt, welche aus einem Verbund aus Kunststofffolien oder Kunststofflaminaten und einer wasserdampf- und gasundurchlässigen Sperrschicht in Form einer Metallfolie bestehen. Metallfolien oder Metallbeschichtungen eignen sich ausgezeichnet für Sterilgut-Verpackungsmaterialien und weisen überdies ausgezeichnete Sperreigenschaften aus. Aus ökologischen Gründen und hinsichtlich dem zunehmenden
25 Bedürfnis nach sortenreinen Verpackungen sind Metallanteile in Kunststoffverpackungen nicht erwünscht. Im weiteren gestaltet sich die Qualitätssicherung des Verpackungsgutes, wie z.B. das Detektieren von möglichen Metallteilen im Verpackungsgut, bei metallfreien Verpackungsmaterialien wesentlich einfacher. Ferner werden heute zunehmend transparente
30 Verpackungsfolien verlangt, welche durch Einsatz metallischer Sperrschichten nicht zu erreichen sind. Im weiteren sollen Nahrungsmittel in Sterilgut-Verpackungen auch in Mikrowellengeräten zubereitet werden können, was metallfreie Sterilgut-Verpackungsmaterialien voraussetzt.

Es sind auch sterilisierbare Folienverbunde bekannt, welche oxidbeschichtete Kunststofffolien enthalten, wobei die vergleichsweise dünne oxidische Schicht auf der Kunststoffolie die Funktion der Barrierschicht übernimmt.

Die thermische Beanspruchung des Sterilgut-Verpackungsmaterials während der Sterilisation führt jedoch in der Regel zu einer Verschlechterung dessen Sperreigenschaften. Besonders unter extremen Sterilisationsbedingungen kann eine massive, irreversible Beeinträchtigung der Sperreigenschaften auftreten. So kann z.B. die Zunahme der Sauerstoffdurchlässigkeit einer herkömmlichen sterilisierbaren Verpackungsfolie unter extremen Sterilisationsbedingungen um einen Faktor 3 bis 20 betragen.

- 10 Aufgabe vorliegender Erfindung ist es deshalb, ein flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial aus einer Folie oder einem Folienverbund mit Barriereigenschaften gegenüber Gasen, Wasserdampf und Aromastoffen vorzuschlagen, welche insbesondere auch unter extremen Sterilisationsbedingungen dauerhaft erhalten bleiben. Das als Massenware konzipierte flexible Sterilgut-Verpackungsmaterial soll zudem wirtschaftlich in seiner Herstellung sein. Ferner
- 15 soll das flexible Sterilgut-Verpackungsmaterial möglichst sortenrein sein und bei Bedarf in transparenter Ausführung hergestellt werden können.

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass auf der keramischen Dünnschicht der Trägerfolie eine funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer angeordnet ist.

- 20 Die anorganisch-organischen Hybridpolymere liegen zweckmässig als Lacksysteme vor. Anorganisch-organische Hybridpolymere werden auch als ORMOCER®e bezeichnet.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass durch den erfindungsgemässen Einsatz einer vergleichsweise sehr dünnen funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers in der beanspruchten Sterilgut-Verpackungsfolie, die durch die Sterilisation verursachte, irreversible Abnahme der Sperrwirkung gegenüber Gasen wie Kohlendioxid und insbesondere Sauerstoff, sowie Wasserdampf erheblich vermindert werden kann. Insbesondere bei einer Erhöhung der Sterilisationstemperatur von z.B. 120°C auf 135°C findet dank der funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers praktisch keine oder nur eine geringfügige Abnahme der Barriewirkung statt. Da die Schichtabfolge mit

25 einer keramischen Dünnschicht und einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers selbst bessere Barriereigenschaften aufweist, als die keramische Dünnschicht alleine, wird gleichzeitig auch eine zusätzliche Steigerung der Sperrwirkung unabhängig von den Sterilisationsbedingungen erzielt, so dass das erfindungsgemässe

30

Sterilgut-Verpackungsmaterial auch unter extremen Sterilisationsbedingungen eine ausgezeichnete dauerhafte Sperrwirkung aufweist.

- Die funktionelle Schicht ist vorzugsweise ein nach dem Sol-Gel-Verfahren synthetisiertes anorganisch-organisches Hybridpolymer. Zu dessen Herstellung wird durch gesteuerte Hydrolyse und Kondensation von organisch modifizierten Si-Alkoxiden, d.h. organofunktionellen Silane, zunächst ein anorganisches Netzwerk aufgebaut. Ferner lässt sich das Netzwerk im genannten Sol-Gel-Prozess durch Cokondensation mit anderen Metallalkoxiden, insbesondere mit Aluminium-Alkoxiden, gezielt modifizieren. Die an einem anorganischen Netzwerk fixierten polymerisierbaren Gruppen werden nachfolgend thermisch, redox-
10 initiiert oder mittels energiereicher Strahlung (z.B. UV-Strahlung) miteinander vernetzt, d.h. es wird eine Polymerisation der organofunktionellen Gruppen durchgeführt, was den Aufbau eines zusätzlich organischen Netzwerkes bewirkt. Beispielsweise reaktive Methacrylat-, Epoxy- oder Vinylgruppen werden durch thermische oder photochemische Induktion polymerisiert. Zusätzlich können nicht vernetzbare organisch modifizierte Si-Alkoxide eingesetzt
15 werden, welche keine organische Polymerisationsreaktionen eingehen und daher zu einer organischen Funktionalisierung des anorganischen Netzwerkes beitragen. Mit dem umschriebenen 2-stufigen Verfahren wird ein anorganisch-organisches Hybridpolymer aufgebaut. Das anorganisch-organische Hybridpolymer ist z.B. methylalkoholhaltig und vorzugsweise methylalkoholfrei.
- 20 Bei der Herstellung des anorganisch-organischen Hybridpolymers wird vorzugsweise wenigstens ein vernetzbares organofunktionelles Silan und insbesondere ein vernetzbares organofunktionelles Silan der folgenden Formel (I) eingesetzt:



- wobei die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder $-\text{NR}''_2$ ($\text{R}'' = \text{H}$ und /oder Alkyl) bedeuten und die Reste R' , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylakyl, Alkylaryl, Arylakenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe $-\text{NR}''$ unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls
30 substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder einem davon abgeleiteten Oligomeren, wobei der Rest R' und/oder der Substituent ein vernetzbarer Rest und/oder Substituent sein muss.

Beispiele für vernetzbare, organofunktionelle Silane sind Vinyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Isocyanatopropyltriethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilane, Vinylethylchlorosilane, Vinylmethyldiacetoxysilane, Vinylmethyldichlorosilane, Vinylmethyldiethoxysilane, Vinyltriacetoxysilane, Vinyltrichlorosilane, Phenylvinyl-
 5 diethoxysilane, Phenylallyldichlorosilane, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane, Methacryloxypropenyltrimethoxysilane, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane.

Die erfindungsgemäss anwendbaren anorganisch-organische Hybridpolymere umfassen alle bisher im Stand der Technik bekannten anorganisch-organischen Hybridpolymere. Geeignete anorganisch-organische Hybridpolymere sind z.B. ORMOCER®e, wie sie namentlich
 10 in den Offenlegungsschriften DE 38 28 098 und DE 43 03 570 beschrieben sind, und auf welche explizit Bezug genommen wird. Ferner wird für eine nähere Beschreibung dieser ORMOCER®e und ihrer Zusammensetzung explizit auf die DE 196 50 286 verwiesen.

Nachfolgend wird die beispielhafte Zusammensetzung zweier geeigneter als ORMOCER®e bezeichnete Lacksysteme eines anorganisch-organischen Hybridpolymers beschrieben:

15 Lacksystem 1:

TMOS	30 bis 50, vorzugsweise 40 mol-%
Al(OBu ^s) ₃	10 bis 15, vorzugsweise 12,5 mol-%
GLYMO	30 bis 35, vorzugsweise 32,5 mol-%
Zr(OPr) ₄	5 bis 15, vorzugsweise 10 mol-%
20 AMEO	3 bis 8, vorzugsweise 5 mol-%

Dieses Lacksystem wird bei einer Temperatur von 130°C oder weniger thermisch ausgehärtet.

Lacksystem 2:

MEMO	60 bis 80, vorzugsweise 70 mol-%
25 Methacrylsäure	10 bis 20, vorzugsweise 15 mol-%
Zr(OPr) ₄	10 bis 20, vorzugsweise 15 mol-%

Dieses Lacksystem wird durch photochemische oder thermische Induktion ausgehärtet.

Die Abkürzungen bedeuten:

MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
30 TMOS	Tetramethoxysilan
Al(OBu ^s) ₃	Aluminiumtrisekündärbutylat
GLYMO	3-Glycidylloxypropyltrimethoxysilan

Zr(OPr)₄ Zirkontetrapropylat
AMEO 3-Aminopropyltriethoxysilan

Die mit einer keramischen Dünnschicht beschichtete Trägerfolie des erfindungsgemässen Sterilgut-Verpackungsmaterials ist zweckmässig aus einem Polyester, insbesondere einem
5 Polyethylenterephthalat (PET), einem Polyamid, insbesondere einem orientierten Polyamid (oPA), oder einem Polypropylen, insbesondere einem gegossenen Polypropylen (cPP). Die Trägerfolie kann beispielsweise, die äussere oder innere, frei liegende Folie im Folienverbund sein. Es können auch beidseits der erfindungsgemäss beschichteten Trägerfolie weitere Folien oder Schichten angeordnet, insbesondere aufkaschiert, sein, so dass die beschichtete
10 Trägerfolie keine freie Oberfläche ausbildet. Ferner kann das Sterilgut-Verpackungsmaterial eine Folie aus einer erfindungsgemäss beschichteten und gegebenenfalls bedruckten Trägerfolie sein.

Mit äusserer, frei liegender Folie ist die vom Verpackungsinhalt der daraus herzustellenden Verpackung abgewandte und eine freie, gegebenenfalls erfindungsgemäss beschichtete
15 Oberfläche ausbildende Folie im Folienverbund zu verstehen, während mit der inneren, frei liegenden Folie die dem Verpackungsinhalt der daraus herzustellenden Verpackung zugewandte und eine freie, gegebenenfalls erfindungsgemäss beschichtete Oberfläche ausbildende Folie im Folienverbund zu verstehen ist.

Die Trägerfolie weist zweckmässig eine Dicke von 5 - 100 µm, vorzugsweise von 5 - 50 µm
20 und insbesondere von 5 - 20 µm, auf.

Die keramische Dünnschicht ist vorzugsweise eine oxidische Dünnschicht, insbesondere ein Siliziumoxid der Formel SiO_x, wobei x eine Zahl von 1 bis 2 ist, oder ein Aluminiumoxid der Formel Al_yO_z, wobei y/z eine Zahl von 0,2 bis 1,5 darstellt, oder eine Mischung daraus. In bevorzugter erfindungsgemässer Ausführung ist die keramische Dünnschicht aus SiO₂
25 oder aus Al₂O₃ oder einer Mischung davon. Die keramische Dünnschicht kann neben den genannten Silizium- und Aluminiumoxiden ferner auch Oxide und/oder Nitride von Metallen und/oder Halbmetallen, z.B. diejenigen des Eisens, Nickels, Chroms, Tantals, Molybdäns, Hafniums, Titans, Yttriums, Zirkons, Magnesiums sowie Mischungen dieser Substanzen enthalten oder daraus bestehen.

30 Die keramische Dünnschicht weist zweckmässig eine Schichtdicke von 5 - 200 nm, vorzugsweise von 20 - 150 nm und insbesondere von 50 - 100 nm, auf. Die keramische Dünnschicht kann beispielsweise durch ein Vakuumdünnschichtverfahren, wie physikalische Beschichtungsverfahren (PVD-Verfahren) oder chemische Beschichtungsverfahren (CVD-

Verfahren) mit und ohne Plasmaunterstützung, oder durch Sputtern aufgebracht werden. Bevorzugt werden physikalische Beschichtungsverfahren, insbesondere auf der Basis von Elektronenstrahlverdampfen, Widerstandsheizen oder induktivem Heizen aus Tiegeln.

Die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer ist beispielsweise in einer Flächendichte von 0,1 bis 5 g/m² aufgetragen. In bevorzugter Ausführung ist die genannte funktionelle Schicht in einer Flächendichte zwischen 0,1 und 1 g/m² und insbesondere zwischen 0,5 und 1 g/m² auf die keramische Dünnschicht aufgetragen. Die funktionelle Schicht liegt beispielsweise in einer Schichtdicke von 0,1 bis 5 µm vor. In bevorzugter Ausführung liegt die funktionelle Schicht in einer Schichtdicke von weniger als 1 µm, vorzugsweise von weniger als 0,8 µm und von mehr als 0,1 µm, vorzugsweise von mehr als 0,5 µm, vor.

Die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer ist vorzugsweise mittels eines Druckverfahrens, insbesondere Tiefdruckverfahren, auf die keramische Dünnschicht appliziert. Die funktionelle Schicht kann jedoch auch mittels Streich-, Sprüh-, Walz-, Schleuder- oder Rakelverfahren auf die keramische Dünnschicht aufgebracht werden.

Auf die genannte funktionelle Schicht wird in besonderer Ausführung der Erfindung eine Bedruckung bzw. ein Konterdruck aufgebracht. Die Bedruckung ist vorzugsweise mittels eines Druckverfahrens, insbesondere eines Tiefdruckverfahrens, aufgebracht.

Die keramische Dünnschicht und die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer können auf der dem Verpackungsinhalt zugewandten oder von diesem abgewandten Oberfläche der Trägerfolie angeordnet sein. Die genannte funktionelle Schicht bzw. dessen Bedruckung kann die äussere, frei liegende Oberfläche des Folienverbundes ausbilden. In bevorzugter Ausführung sind jedoch auf der funktionellen Schicht bzw. auf dessen Bedruckung, beispielsweise über einen Kaschierkleber, eine oder mehrere weitere Folien oder Verbundfolien aus z.B. Polyester, Polyamid oder Polypropylen angeordnet.

Die Folie oder der Folienverbund des Sterilgut-Verpackungsmaterials enthält vorzugsweise eine siegelbare innere, frei liegende Folie oder Schicht aus z.B. Polypropylen, insbesondere aus gegossenem Polypropylen (cPP). Die Trägerfolie kann selbst die siegelbare, innere, frei liegende Folie im Folienverbund ausbilden.

Das Sterilgut-Verpackungsmaterial kann Folien oder Schichten aus Polyester, insbesondere eine Trägerfolie aus Polyester, beispielsweise aus einem Polyethylenterephthalat (PET), wie A-PET, PETP, PETG oder G-PET, enthalten.

Weiters können die Folien oder Schichten und insbesondere die Trägerfolie aus Polyamid, 5 beispielsweise aus einem Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 6,6, Polyamid 6,10, Polyamid 6,12, oder Polyamid 6-3-T, sowie aus einem Gemisch davon sein. Die Folien aus Polyamid können unverstreckt oder mono- oder biaxial orientiert sein. Die Folien aus Polyamid sind, insbesondere im Einsatz als Trägerfolie, bevorzugt aus einem orientierten, insbesondere biaxial orientierten Polyamid.

- 10 Ferner kann das Sterilgut-Verpackungsmaterial Folien oder Schichten, insbesondere eine siegelbare, innere, frei liegende Folie oder Schicht aus Polypropylen, z.B. aus einem isotaktischen, syndiotaktischen oder ataktischen Polypropylen oder einem Gemisch davon enthalten. Das Polypropylen kann amorph, teilkristallin, kristallin oder hochkristallin sein. Das Polypropylen ist bevorzugt ein gegossenes Polypropylen.
- 15 Die einzelnen Folien des Folienverbundes sind vorzugsweise gegeneinander kaschiert. Der Kaschierkleber kann ein lösungsmittelhaltiger, lösungsmittelfreier oder wasserhaltiger Kaschierkleber und vorzugsweise ein Polyurethan-Kleber-System bzw. ein Polyester/Polyurethan-Kleber-System sein. Ferner können Klebstoffe, welche unter Einwirkung von energiereicher Strahlung (z.B. UV- oder Elektronen-Strahlen) aushärten, eingesetzt werden. Im
- 20 Hinblick auf die bevorzugte Verwendung der Folie oder des Folienverbundes im Bereich der Nahrungsmittel sind physiologisch unbedenkliche Klebstoffsysteme zu bevorzugen. Besonders geeignete Klebstoffsysteme sind aliphatische Systeme. Der Kaschierkleber kann z.B. durch Giessen, Streichen, Sprühen, Rakeln, Glatt-Walzenauftrag usw., aufgetragen werden.

Die Folien der Verbundfolien können ferner über einen Haftvermittler und/oder Primer verbunden sein. Als Haftvermittler können beispielsweise Produkte auf Basis von Maleinsäure 25 und modifiziertem Polypropylen eingesetzt werden.

Der Kaschierkleber, wie auch der Haftvermittler bzw. Primer, kann beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 10 g/m², vorzugsweise in Mengen von 1 bis 8 g/m² und insbesondere in Mengen von 2 bis 6 g/m², angewendet werden. Der Kaschierkleber wie auch der Haftvermittler bzw. Primer kann auch in solchen Mengen angewendet werden, dass beispielsweise 30 Schichten von 0,1 - 15 µm, vorzugsweise von 1 - 10 µm und insbesondere von 3 - 7 µm, Dicke ausgebildet werden.

In einer ersten Ausführung der Erfindung ist auf einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers bzw. auf dessen Bedruckung der erfindungsgemäss beschichteten Trägerfolie aus Polyester, Polyamid oder Polypropylen der vorgenannten Art über einen Kaschierkleber eine Folie aus Polyamid, insbesondere orientiertem Polyamid
5 (oPA), und auf dieser die ebenfalls mittels eines Kaschierklebers aufgebrachte siegelbare, innere, frei liegende Folie aus Polypropylen angeordnet. Die Trägerfolie bildet die äussere, frei liegende Folie des Verpackungsmaterials aus. Auf der genannten funktionellen Schicht kann eine Konterbedruckung aufgebracht sein.

In einer zweiten Ausführung besteht die Trägerfolie aus Polyester, Polypropylen oder Po-
10 lyamid und vorzugsweise aus einem orientierten Polyamid, wobei die funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers die äussere, frei liegende Oberfläche ausbildet. Auf der genannten funktionellen Schicht kann weiters eine Bedruckung angeordnet sein. Auf die Trägerfolie ist, z.B. mittels Kaschierkleber, die siegelfähige, innere, frei liegende Folie oder Schicht aus vorzugsweise Polypropylen, insbesondere aus gegossenem Polypro-
15 pylen, angeordnet.

In einer dritten Ausführung der Erfindung ist auf einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers der erfindungsgemäss beschichteten Trägerfolie aus Polyester, Polyamid oder Polypropylen der vorgenannten Art eine die siegelbare, innere, frei liegende Folie oder Schicht aus Polypropylen enthaltende Verbundfolie angeordnet. Die
20 Verbundfolie kann eine coextrusionsbeschichtete, coextrudierte und/oder extrusionskaschierte Polyamid/Polypropylen-Folie sein, wobei die Folie oder Schicht aus Polypropylen die abschliessende Deckfolie bildet. Coextrudierte Schichten aus Polyamid sind vorteilhaft unverstreckt. Die Folien bzw. Schichten der Verbundfolie können über einen Haftvermittler und/oder Primer verbunden sein. Auf der genannten funktionellen Schicht kann ferner eine
25 Konterbedruckung aufgebracht sein.

In einer vierten Ausführung der Erfindung ist unmittelbar auf einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers einer erfindungsgemäss beschichteten Trägerfolie aus Polyester, Polyamid oder Polypropylen der vorgenannten Art über einen Kaschierkleber die siegelbare, innere, frei liegende Folie aus Polypropylen angeordnet. Zwischen der funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers und der
30 siegelbaren Folie kann ferner eine weitere mittels Kaschierkleber aufgebrachte Folie aus Polyester oder einem Polyamid, insbesondere einem orientiertem Polyamid, angeordnet sein. Auf der genannten funktionellen Schicht kann ferner eine Konterbedruckung aufgebracht sein.

Eine fünfte Ausführung eines erfindungsgemässen Sterilgut-Verpackungsmaterials besteht aus einer beschichteten Monofolie und enthält eine Trägerfolie aus einem Polypropylen der vorgenannten Art mit einer erfindungsgemässen Beschichtung, wobei eine funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers die äussere, frei liegende Schicht des Verpackungsmaterials ist. Auf der freien Oberfläche der genannten funktionellen Schicht kann eine Bedruckung angeordnet sein. Die Trägerfolie ist gleichzeitig auch die siegelbare, dem Verpackungsinhalt zugewandte Folie.

Eine sechste Ausführung eines erfindungsgemässen Sterilgut-Verpackungsmaterials enthält eine erfindungsgemäss beschichtete Trägerfolie aus einem Polyester, Polyamid oder Polypropylen der vorgenannten Art mit einer keramischen Dünnschicht und auf dieser angeordnet eine funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers. Auf der genannten funktionellen Schicht ist mittels Kaschierkleber eine weitere, gegebenenfalls konterbedruckte Kunststoffolie, vorzugsweise aus einem Polyester, aufgebracht. Auf der zweiten, der keramischen Dünnschicht abgewandten Seite der Trägerfolie ist eine oder mehrere weitere Kunststoffolien aufkaschiert, wobei eine dieser Kunststoffolien die siegelbare, innere, frei liegende Folie oder Schicht aus vorzugsweise einem Polypropylen ist.

Die siegelbare, innere, frei liegende Folie aus Polypropylen weist zweckmässig eine Dicke von 35 - 200 μm , vorzugsweise von 50 - 150 μm und insbesondere von 70 - 110 μm , auf. Die Folien aus Polyamid oder Polyester des Folienverbundes weisen zweckmässig eine Schichtdicke von 5 - 100 μm , vorzugsweise von 5 bis 50 μm und insbesondere von 10 bis 20 μm , auf.

Die coextrusionsbeschichtete, coextrudierte oder extrusionskaschierte Polyamid/Polypropylen-Folie kann beispielsweise eine Gesamtdicke von 30 bis 125 μm , vorzugsweise von 50 bis 90 μm und insbesondere von 60 bis 80 μm aufweisen. Die Dicke der Polyamidschicht in der Polyamid/Polypropylen-Folie kann beispielsweise 5 bis 50 %, zweckmässig 10 bis 30 % und insbesondere 15 bis 25 % der Gesamtdicke der coextrusionsbeschichteten, coextrudierten, resp. extrusionskaschierten Folie betragen.

Die flexiblen Sterilgut-Verpackungsmaterialien weisen zweckmässig Gesamtdicken von 10 - 1000 μm , vorzugsweise von 20 - 500 μm und insbesondere von 30 - 200 μm auf.

Jede der im Folienverbund eingesetzten Folie erfüllt eine spezifische Funktion. Auf der Trägerfolie sind die keramische Dünnschicht und die funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers aufgebracht. Ferner erhöht die Trägerfolie die Festigkeit des Verpackungsmaterials. Die fallweise eingesetzten weiteren Folien aus Polyamid oder Poly-

ester wirkt stützend und festigkeitserhöhend im Folienverbund. Die in der Regel verhältnismässig dick gewählte innere, frei liegende Folie aus Polypropylen verbessert die Durchstossfestigkeit und ist zudem siegelbar.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines flexiblen Sterilgut-
5 Verpackungsmaterials aus einem Folienverbund mit Barriereeigenschaften enthaltend eine Trägerfolie aus Polyamid, Polyester oder Polypropylen und darauf angeordnet eine keramische Dünnschicht.

Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass auf die keramische Dünnschicht der Trägerfolie in einer Druckeinheit mittels eines Druckverfahrens eine funktionelle Schicht enthal-
10 tend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer aufgetragen und fixiert, d.h. gehärtet, wird. Die genannte funktionelle Schicht wird vorzugsweise in einer Flächendichte von weniger als 1 g/m^2 aufgetragen.

Die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer wird bevorzugt in einem Druckverfahren, insbesondere in einem Tiefdruckver-
15 fahren, auf die keramische Dünnschicht appliziert und thermisch oder mittels energiereicher Strahlung gehärtet. Das unmittelbar auf den Schichtauftrag folgende Härten der genannten funktionellen Schicht ist zweckmässig Teil des Druckprozesses, insbesondere des Tiefdruckprozesses. Ein thermisches Härten geschieht vorzugsweise bei Temperaturen von kleiner 130°C , insbesondere von kleiner 100°C .

20 In Bevorzugter Ausführung der Erfindung wird auf die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer ferner mittels eines Druckverfahrens, insbesondere mittels eines Tiefdruckverfahrens, eine Bedruckung oder Konterbedruckung aufgebracht. Der Auftrag der genannten funktionellen Schicht und die Bedruckung in einem Druckverfahren, insbesondere im Tiefdruckverfahren, geschieht vorzugsweise in-
25 line in unmittelbar aufeinanderfolgenden Schritten. Der Auftrag der funktionellen Schicht und der Bedruckung geschieht bevorzugt mit demselben Druckverfahren.

Der Auftrag der besagten funktionellen Schicht und die Bedruckung oder Konterbedruckung erfolgen bevorzugt in einer gemeinsamen Druckeinheit. Die funktionelle Schicht wird zweckmässig an einer ersten Druckstation in einem Druckdurchgang bzw. Druckoperation
30 aufgebracht und fixiert, vorzugsweise thermisch fixiert. An einer oder mehreren nachfolgenden Druckstationen wird in einem oder mehreren Druckdurchgängen bzw. Druckoperationen eine Bedruckung oder Konterbedruckung auf die funktionelle Schicht aufgebracht und fixiert, insbesondere thermisch fixiert.

In nachfolgenden Verfahrensschritten können weitere Folien auf die gegebenenfalls bedruckte, funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer aufkaschiert werden. Die Herstellung des fertigen Folienverbundes als Sterilgut-Verpackungsmaterial erfolgt zweckmässig anhand bekannter Verfahrensschritten.

- 5 Bevorzugt wird in ersten erfindungsgemässen Verfahrensschritten die Trägerfolie erfindungsgemäss mit einer funktionellen Schicht und gegebenenfalls einer Bedruckung versehen und gegebenenfalls in nachfolgenden Verfahrensschritten mit weiteren Folien zu einem Folienverbund als Sterilgut-Verpackungsmaterial zusammengeführt.

- Vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemässen Folie oder
10 Folienverbundes zur Herstellung von Sterilgut-Verpackungen, d.h. sterilisierbaren Verpackungen, vorzugsweise von Sterilgut-Verpackungen für Nahrungsmittel für Mensch und Tier.

- Die erfindungsgemässe Folie oder Folienverbund findet insbesondere Verwendung zur Herstellung von sterilisierfähigen Beutelverpackungen. Solche sterilisierfähigen Beutelverpackungen können beispielsweise aus einem Abschnitt des Verbundmaterials durch Falten und
15 Siegeln oder aus zwei Seitenteilen aus dem vorliegenden Verbundmaterial durch -- gegebenenfalls Falten und -- Siegeln oder aus mehreren Seitenteilen aus dem Verbundmaterial durch -- gegebenenfalls Falten und -- Siegeln, geformt werden. Typische Beutelverpackungen sind Flachbeutel, Standbeutel, Siegelrandbeutel, Raumbbeutel, standfähige Raumbbeutel, Seitenrand-Flachbeutel, Klotzbodenbeutel, oder auch Säcke, wie geschweisste Flach- oder
20 Faltensäcke, usw. Die sterilisierfähigen Beutelverpackungen ihrerseits können für Füllgüter, wie stückige, breiige, pastöse, halbflüssige oder flüssige Nahrungsmittel für Mensch und Tier oder für Genussmittel verwendet werden. Weitere beispielhafte Anwendungen derartiger Beutel sind Kosmetika oder Körperpflegemittel in pastöser bis flüssiger Form. Andere Beispiele sind pharmazeutische Produkte oder Heilmittel. Ferner kann die erfindungsgemässe
25 Folie oder Folienverbund zur Herstellung von sterilisierfähigen Deckelfolien, insbesondere peelbaren (ablösbaren) Deckelfolien für Becher oder Schalen aus z.B. Polypropylen verwendet werden. Die genannten Deckelfolien werden insbesondere als Packmittel für Becherverpackungen für Joghurts oder Früchtecocktails eingesetzt.

- Die Folie bzw. der Folienverbund nach vorliegender Erfindung sind ohne Delamination der
30 einzelnen Schichten oder Festigkeitsverlust, sterilisierbar, beispielsweise durch eine Hitzebehandlung bei 110 bis 140°C, vorzugsweise 121°C bis 135°C, während 10 bis 60 Minuten, vorzugsweise während 30 Minuten. Ferner eignet sich das erfindungsgemässe Sterilgut-Verpackungsmaterial auch zur Herstellung von Verpackungen zum Pasteurisieren oder Heissabfüllen von Nahrungsmitteln bei Temperaturen von z.B. über 80°C.

Das erfindungsgemässe Sterilgut-Verpackungsmaterial zeigt im Vergleich zu herkömmlichen Sterilgut-Verpackungsmaterialien ohne funktionelle Schicht aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymers auch nach einer Beanspruchung unter extremen Sterilisationsbedingung eine ausgezeichnete und dauerhafte Erhaltung der Barriereigenschaften gegenüber Gasen wie Sauerstoff und Wasserdampf. Die vorteilhaften Eigenschaften werden über-
5 raschenderweise bereits bei vergleichsweise sehr dünnen funktionellen Schichten erreicht, weshalb trotz Einsatz verhältnismässig teurer solcher funktionellen Schichten, wie z.B. ORMOCER®e, die Wirtschaftlichkeit gegeben ist.

Im Folgenden wird mit Bezug auf die Fig. 1, 2, 3, 4 und 5 der schematische Aufbau mehrerer Ausführungsvarianten erfindungsgemässer Sterilgut-Verpackungsmaterialien näher erläutert.
10

Der Folienverbund A gemäss Fig. 1 enthält eine erste, aussen liegende Folie 1 aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einer Dicke von 12 μm , auf welche eine keramische Dünnschicht 2 aus SiO_2 mit einer Dicke von 50 nm angeordnet ist. Die Trägerfolie kann auch aus
15 orientiertem Polyamid (oPA) oder aus Polypropylen, insbesondere aus gegossenem Polypropylen (cPP) bestehen. Auf die keramische Dünnschicht 2 ist eine funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers 3 mit einer Schichtdicke von 0,5 μm angeordnet. Eine Bedruckung 6 kann fallweise auf die genannte funktionelle Schicht 3 aufgebracht sein. Auf die genannte funktionelle Schicht 3 bzw. auf dessen Bedruckung 6 ist über
20 einen Kaschierkleber 4 die siegelbare, innere, frei liegende Folie 5 aus Polypropylen angeordnet. Die Folie 5 aus Polypropylen weist eine Dicke von 110 μm auf. Der Kaschierkleber basiert auf einem Polyurethan-Polyethylenterephthalat (PET) (PUR/PET)-Zweikomponentenklebersystem und liegt in einer Dicke von 5 μm vor.

Der Folienverbund B gemäss Fig. 2 enthält eine Trägerfolie 11 aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einer Dicke von 12 μm , auf welche eine keramische Dünnschicht 12 aus SiO_2 mit
25 einer Dicke von 50 nm angeordnet ist. Die Trägerfolie kann auch aus orientiertem Polyamid (oPA) oder aus Polypropylen, insbesondere aus gegossenem Polypropylen (cPP) bestehen. Auf die keramische Dünnschicht 12 ist eine funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers 13 mit einer Schichtdicke von 0,5 μm angeordnet. Eine Be-
30 druckung 18 kann fallweise auf die genannte funktionelle Schicht 13 aufgebracht sein. Auf die funktionelle Schicht 13 ist über einen Kaschierkleber 14 eine Folie 15 aus Polyamid angeordnet, auf welche wiederum über eine Kaschierkleber 16 die siegelbare, innere, frei liegende Folie 17 aus Polypropylen angeordnet ist. Die Folie aus Polyamid 15 besteht aus biaxial orientiertem Polyamid einer Dicke von 15 μm . Die Folie 17 aus Polypropylen weist eine

Dicke von 75 μm auf. Der Kaschierkleber basiert auf einem PUR-Zweikomponentenklebersystem und liegt in einer Dicke von 5 μm vor.

Die Folie C gemäss Fig. 3 besteht aus einer Monofolie mit einer Trägerfolie 24 aus Polypropylen mit einer Dicke von 75 μm , welche zugleich die siegelbare Folie ist. Auf die Trägerfolie ist die keramische Dünnschicht 23 aus SiO_2 mit einer Dicke von 50 nm angeordnet. Auf die keramische Dünnschicht 23 ist eine funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers 22 mit einer Schichtdicke von 0,5 μm angeordnet. Eine Bedruckung 21 ist fallweise auf der genannten funktionellen Schicht 22 angeordnet. Die funktionelle Schicht 22 bzw. dessen Bedruckung 21 bildet die äussere, frei liegende Schicht der Folie C aus.

Der Folienverbund D gemäss Fig. 4 enthält eine siegelbare, innere, frei liegende Folie 40 aus Polypropylen, insbesondere aus gegossenem Polypropylen (cPP), mit einer Dicke von 75 μm . Auf der siegelbaren Folie 40 ist über einen Kaschierkleber 39 eine Folie 38 aus biaxial orientiertem Polyamid angeordnet, auf welche wiederum über einen Kaschierkleber 37 eine Trägerfolie 36 angeordnet ist. Die Trägerfolie 36 enthält eine keramische Dünnschicht 35 aus SiO_2 mit einer Dicke von 50 nm, auf welcher eine funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers 34 mit einer Schichtdicke von 0,5 μm angeordnet ist. Auf die genannte funktionelle Schicht 34 ist über einen Kaschierkleber 33 eine mit einem Konterdruck 32 bedruckte äussere, frei liegende Folie 31 aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einer Dicke von 12 μm angeordnet. Der Kaschierkleber basiert auf einem PUR-Zweikomponentenklebersystem und liegt in einer Dicke von 5 μm vor.

Der Folienverbund E gemäss Fig. 5 enthält eine siegelbare, innere, frei liegende Trägerfolie 56 aus Polypropylen, insbesondere aus gegossenem Polypropylen (cPP), mit einer Dicke von 75 μm . Auf der Trägerfolie 56 ist eine keramische Dünnschicht 55 aus SiO_2 in einer Dicke von 50 nm abgeschieden, auf welcher wiederum eine funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers 54 mit einer Schichtdicke von 0,5 μm angeordnet ist. Auf die genannte funktionelle Schicht 54 ist über einen Kaschierkleber 53 eine mit einem Konterdruck 52 bedruckte äussere, frei liegende Folie aus Polyethylenterephthalat (PET) 51 mit einer Dicke von 12 μm angeordnet. Der Kaschierkleber basiert auf einem PUR-Zweikomponentenklebersystem und liegt in einer Dicke von 5 μm vor.

Nachfolgende Tabellen zeigen Vergleichsmessungen der Sauerstoffdurchlässigkeit der Folienverbund A bzw. B mit herkömmlichen Folienverbunden ohne funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers, wobei die Folienverbunde unterschiedlichen Sterilisationsbedingungen ausgesetzt waren. Die angegebenen Messwerte in der Tabelle ent-

sprechen Einzelmessungen. Die Sauerstoffdurchlässigkeit ist in cm^3/m^2 pro bar [b] und pro Tag [d] angegeben. "Geflext" bedeutet biege-beanspruchte durch abwechselungsweises Falten und Geradebiegen des Folienverbundes. Tab. A.1 - A.5 wiedergibt Messergebnisse mit dem Folienverbund A, wobei diese für Vergleichszwecke insoweit modifiziert wurde, dass die funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers gemäss Angaben in Tab. A.2 - A.5 unterschiedliche Schichtdicken aufweisen kann oder weggelassen oder durch eine herkömmliche Lackschicht ersetzt sein kann.

Tab. B.1 - B.2 wiedergibt Messergebnisse mit dem Folienverbund B, wobei diese für Vergleichszwecke insoweit modifiziert wurde, dass die funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers gemäss Angaben in Tab. B.2 durch eine herkömmliche Lackschicht ersetzt sein kann.

Folienverbund A, mit einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers in einer Auftragsmenge von $0,5 \text{ g/m}^2$:

Sterilisationsbedingungen	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{b}$]
121°C während 30 Minuten	0,2 / 0,2
121°C während 30 Minuten, 20 x mal geflext	1,0 / 1,0
135°C während 30 Minuten	0,2 / 0,3
135°C während 30 Minuten, 20x geflext	1,1 / 1,3

Tab. A.1

Folienverbund A, mit einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers in einer Auftragsmenge von $1,0 \text{ g/m}^2$:

Sterilisationsbedingungen	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{b}$]
121°C während 30 Minuten	0,1 / 0,3
121°C während 30 Minuten, 20x geflext	0,8 / 1,2
135°C während 30 Minuten	0,3 / 0,4
135°C während 30 Minuten, 20x geflext	1,0 / 0,5

Tab. A.2

Folienverbund A, mit einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers in einer Auftragsmenge von $0,5 \text{ g/m}^2$ und einer auf der genannten funktionellen Schicht angeordneten Bedruckung:

Sterilisationsbedingungen	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{b}$]
---------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------

121°C während 30 Minuten	0,1 / 0,1 / 0,2 / 0,2
121°C während 30 Minuten, 20x geflext	---
135°C während 30 Minuten	0,1 / 0,2 / 0,2 / 0,3
135°C während 30 Minuten, 20x geflext	---

Tab. A.3

Folienverbund A, mit einem herkömmlichen PVC-Lacksystem in einer Auftragsmenge von $1,0 \text{ g/m}^2$ anstelle einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers:

Sterilisationsbedingungen	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{b}$]
121°C während 30 Minuten	0,8 / 0,8
121°C während 30 Minuten, 20x geflext	---
135°C während 30 Minuten	13,1 / 18,4
135°C während 30 Minuten, 20x geflext	---

5 Tab. A.4

Folienverbund A, mit einem herkömmlichen PET/PUR-Lacksystem in einer Auftragsmenge von $1,0 \text{ g/m}^2$ anstelle einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers:

Sterilisationsbedingungen	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{b}$]
121°C während 30 Minuten	0,6 / 1,0
121°C während 30 Minuten, 20x geflext	---
135°C während 30 Minuten	8,0 / 17,1
135°C während 30 Minuten, 20x geflext	---

Tab. A.5

- 10 Folienverbund A, ohne funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers und ohne diese funktionelle Schicht ersetzende Lackschicht:

Sterilisationsbedingungen	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{b}$]
121°C während 30 Minuten	0,9 / 1,1
121°C während 30 Minuten, 20x geflext	9,6 / 11,3
135°C während 30 Minuten	27,8 / 28,3
135°C während 30 Minuten, 20x geflext	---

Tab. A.6

Folienverbund B, mit einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers in einer Auftragsmenge von $0,5 \text{ g/m}^2$:

Sterilisationsbedingungen	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{b}$]
121°C während 30 Minuten	0,3 / 0,4
121°C während 30 Minuten, 20x geflext	2,7 / 2,9
135°C während 30 Minuten	0,3 / 0,3
135°C während 30 Minuten, 20x geflext	2,5 / 5,6

Tab. B.1

Folienverbund B, mit einer Lack-Schicht in einer Auftragsmenge von $0,5 \text{ g/m}^2$ anstelle einer funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers, wobei die Herstellung des Lackes nach der Lehre gemäss der Patentschrift US 5,645,923 der Firma Toppan Printing Co. Ltd. ausgeführt wurde und dessen Zusammensetzung einer der in der genannten Patentschrift offenbarten Ausführungsvarianten entspricht:

Sterilisationsbedingungen	Sauerstoffdurchlässigkeit [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{b}$]
121°C während 30 Minuten	0,6 / 0,7 / 0,9 / 2,2
121°C während 30 Minuten, 20x geflext	3,6 / 4,3
135°C während 30 Minuten	2,9 / 4,7
135°C während 30 Minuten, 20x geflext	13,1 / 13,8

Tab. B.2

- 10 Die Messergebnisse zeigen, dass bei der erfindungsgemässen Anwendung einer sehr dünnen funktionellen Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers im Folienverbund die Barriereigenschaften bei Erhöhung der Sterilisationstemperatur von 121°C auf 135°C kaum beeinträchtigt werden. Wird jedoch derselbe Folienverbund ohne funktionelle Schicht eines anorganisch-organischen Hybridpolymers oder gegebenenfalls mit einer gewöhnlichen Schutzlackschicht anstelle der genannten funktionellen Schicht denselben Sterilisationsbedingungen ausgesetzt, so zeigt sich, dass die Erhöhung der Sterilisationstemperatur von 121°C auf 135°C eine massive Beeinträchtigung der Barriereigenschaften mit sich bringt. Die Sauerstoffdurchlässigkeit nimmt in diesen Fällen bei einer Erhöhung der Sterilisationstemperatur gemäss Versuchsreihe um teilweise mehr als das 10-fache zu.

Patentansprüche

1. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial aus einer Folie oder einem Folienverbund (B) mit Barriereeigenschaften, enthaltend eine Trägerfolie (11) aus Polyamid, Polyester
5 oder Polypropylen und darauf angeordnet eine keramische Dünnschicht (12),

dadurch gekennzeichnet, dass

auf der keramischen Dünnschicht (12) der Trägerfolie (11) eine funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (13) angeordnet ist.
- 10 2. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer eine Schichtdicke von weniger als 1 μm , vorzugsweise von weniger als 0,8 μm , und von mehr als 0,1 μm , vorzugsweise von mehr als 0,5 μm , aufweist.
- 15 3. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Folienverbund (B) eine siegelbare, innere, frei liegende Folie (17) oder eine Verbundfolie mit einer siegelbaren inneren, frei liegenden Schicht enthält, wobei die siegelbare Folie die Trägerfolie selbst oder eine weitere Folie oder Schicht im Folienverbund sein kann.
- 20 4. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die siegelbare, innere, frei liegende Folie (5) oder die Verbundfolie über einen Kaschierkleber (4) auf der funktionellen Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (3) der Trägerfolie (1) angeordnet ist.
5. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 3 bis 4, dadurch
25 gekennzeichnet, dass die siegelbare, innere, frei liegende Folie oder wenigstens die siegelbare innere, frei liegende Folie oder Schicht der Verbundfolie eine aus einem Polypropylen, insbesondere aus gegossenem Polypropylen, ist.
6. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundfolie eine coextrusionsbeschichtete, coextrudierte
30 und/oder extrusionskaschierten Polyamid/Polypropylen-Folie ist.

7. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf der funktionellen Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (13) über einen Kaschierkleber (14) eine Folie (15) aus Polyamid, vorzugsweise orientiertem Polyamid, und auf dieser die mittels Kaschierkleber (16) aufgebrachte siegelbare, innere, frei liegende Folie (17) oder die Verbundfolie mit einer siegelbaren, inneren, frei liegenden Schicht angeordnet ist.
8. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die auf die Trägerfolie (11) aufgebrachte keramische Dünnschicht (12) eine Schichtdicke von 5 - 200 nm, vorzugsweise von 20 - 150 nm und insbesondere von 50 - 100 nm aufweist.
9. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die siegelbare, innere, frei liegende Folie (5) eine Dicke von 50 - 200 μm , vorzugsweise von 60 - 120 μm und insbesondere von 70 - 100 μm aufweist.
10. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kaschierkleber (4, 14, 16) ein lösungsmittelhaltiger, lösungsmittelfreier oder wasserhaltiger Kaschierkleber und vorzugsweise ein Polyurethan-Kleber-System oder Polyester/Polyurethan-Kleber-System ist und der Kaschierkleber (4, 14, 16) in Schichtdicken von 2 - 15 μm , vorzugsweise von 3 - 10 μm , insbesondere von 3 - 7 μm , aufgetragen ist.
11. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerfolie (11) aus orientiertem Polyamid, insbesondere aus biaxial orientierten Polyamid (opA), oder aus Polyethylenterephthalat (PET) besteht.
12. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerfolie (11) eine Dicke von 5 - 100 μm , vorzugsweise von 5 - 50 μm , insbesondere von 10 - 20 μm , aufweist.
13. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die keramische Dünnschicht (12) aus einem Siliziumoxid der Formel SiO_x ist, wobei x eine Zahl von 1 bis 2 ist, oder aus einem Aluminiumoxid der Formel Al_yO_z ist, wobei y/z eine Zahl von 0,2 bis 1,5 darstellt, oder aus einer Kombination davon ist.

14. Flexibles Sterilgut-Verpackungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die keramische Dünnschicht (12) aus einem SiO_2 oder aus einem Al_2O_3 oder einer Kombination davon ist.
15. Verfahren zur Herstellung eines flexiblen Sterilgut-Verpackungsmaterials aus einem
5 Folienverbund (B) mit Barriereeigenschaften enthaltend eine Trägerfolie (11) aus Polyamid, Polyester oder Polypropylen und darauf angeordnet eine keramische Dünnschicht (12) nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
auf die keramische Dünnschicht (12) der Trägerfolie (11) in einer Druckeinheit mittels
10 eines Druckverfahrens eine funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (13) aufgetragen und fixiert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (13) in einer Flächendichte von weniger als 1 g/m^2 , vorzugsweise von weniger als $0,8 \text{ g/m}^2$ und
15 von mehr als $0,1 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise von mehr als $0,5 \text{ g/m}^2$ aufgetragen wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (13) in einem Tiefdruckverfahren auf die keramische Beschichtung appliziert wird.
- 20 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass auf die funktionelle Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (13) mittels eines Druckverfahrens, insbesondere mittels eines Tiefdruckverfahrens, eine Bedruckung oder Konterbedruckung (18) aufgebracht wird.
- 25 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Auftrag der funktionellen Schicht enthaltend oder bestehend aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer (13) und die Bedruckung oder Konterbedruckung (18) in einer gemeinsamen Druckeinheit ausgeführt werden, und die funktionelle Schicht (13) an einer ersten Druckstation in einem Druckdurchgang aufgebracht und fixiert, vorzugsweise thermisch fixiert wird und die Bedruckung oder Konterbedruckung (18) an
30 einer oder mehreren nachfolgenden Druckstationen in einem oder mehreren Druckdurchgängen aufgebracht und fixiert, insbesondere thermisch fixiert, wird.

20. Verwendung der Folie oder des Folienverbundes nach einem der Ansprüche 1 bis 19 zur Herstellung von Sterilgut-Verpackungen.
21. Verwendung der Folie oder des Folienverbundes nach Anspruch 20 zur Herstellung von Sterilgut-Beutelverpackungen oder Sterilgut-Deckelfolien.
- 5 22. Verwendung der Folie oder des Folienverbundes nach Anspruch 20 und 21 zur Herstellung von bei Temperaturen von 120-140°C, vorzugsweise von 130-135°C, während 10 bis 60 Minuten sterilisierbaren Sterilgut-Verpackungen.

1/3

Fig. 1

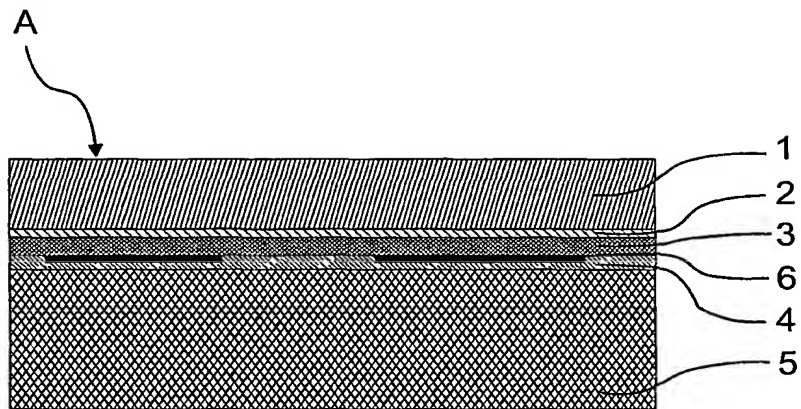
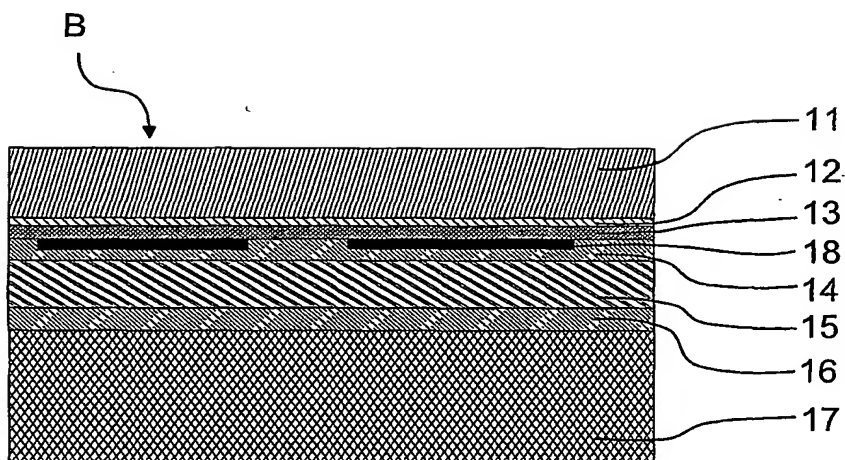


Fig. 2



2/3

Fig. 3

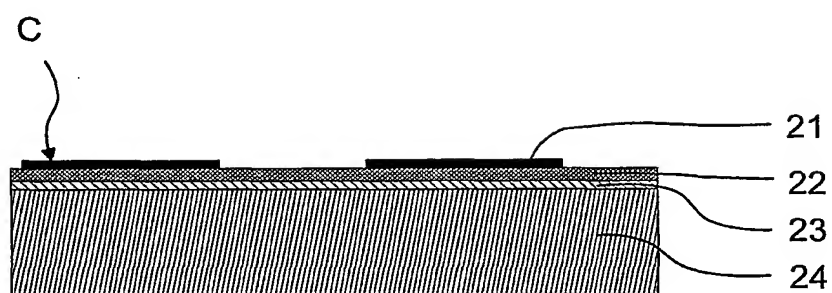
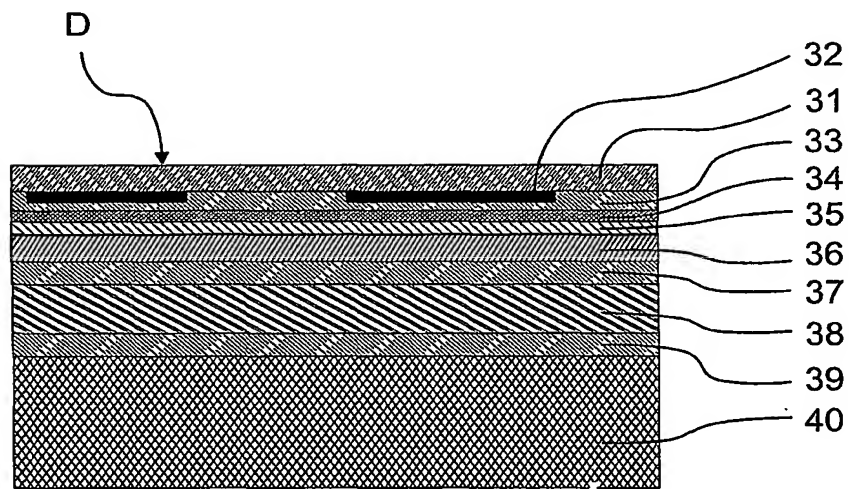
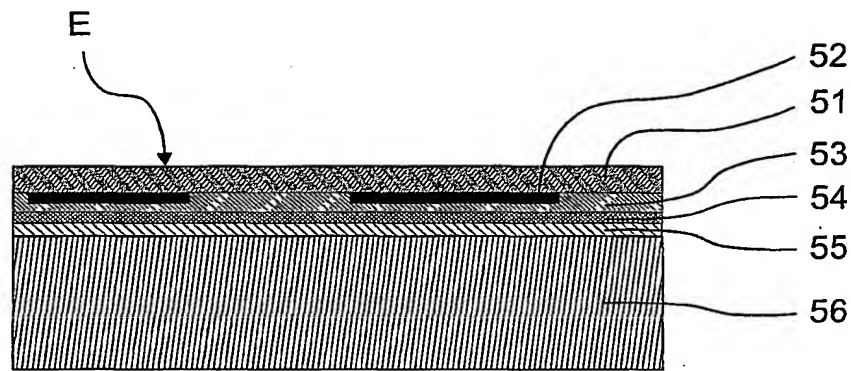


Fig. 4



3/3

Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/06 C08J7/06 C08J7/04 C09C1/30 C09C1/40
B65D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B C08J C09C B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 792 846 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 3 September 1997 (1997-09-03) page 3, line 31 - line 35; claims; figures 2,3; examples 1,2,4,5 & DE 196 50 286 A (...) 4 September 1997 (1997-09-04) cited in the application	1,3,8, 11-15
X	EP 0 960 901 A (NAKATO LAB INC) 1 December 1999 (1999-12-01) the whole document	1,8, 11-14, 20,21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 2002

Date of mailing of the international search report

06/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pamies Olle, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/11802

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 300876 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 2 November 1999 (1999-11-02) abstract	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 10, 17 November 2000 (2000-11-17) & JP 2000 202940 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 25 July 2000 (2000-07-25) abstract	1,13
X	US 5 645 923 A (MATSUO RYUKICHI ET AL) 8 July 1997 (1997-07-08) cited in the application column 3, line 64 -column 4, line 10; claims; figures; examples column 5, line 15 -column 7, line 39	1-5,8-14
A	EP 0 760 283 A (DAICEL CHEM) 5 March 1997 (1997-03-05) page 7, line 25 - line 30; claims; examples 1,7 page 7, line 51 -page 8, line 12 page 9, line 5 - line 34	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/11802

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0792846	A	03-09-1997	DE 19650286 A1 EP 0792846 A1	04-09-1997 03-09-1997
EP 0960901	A	01-12-1999	JP 2000071396 A EP 0960901 A2	07-03-2000 01-12-1999
JP 11300876	A	02-11-1999	NONE	
JP 2000202940	A	25-07-2000	NONE	
US 5645923	A	08-07-1997	JP 7268115 A CA 2133399 A1 DE 69416228 D1 DE 69416228 T2 EP 0646611 A1 EP 0878495 A2 JP 2790054 B2 JP 7164591 A KR 172625 B1 US 5589252 A	17-10-1995 31-03-1995 11-03-1999 24-06-1999 05-04-1995 18-11-1998 27-08-1998 27-06-1995 20-03-1999 31-12-1996
EP 0760283	A	05-03-1997	EP 0760283 A1 US 5770301 A JP 8309913 A WO 9628299 A1	05-03-1997 23-06-1998 26-11-1996 19-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11802

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B32B27/06 C08J7/06 C08J7/04 C09C1/30 C09C1/40
B65D65/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B C08J C09C B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 792 846 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 3. September 1997 (1997-09-03) Seite 3, Zeile 31 - Zeile 35; Ansprüche; Abbildungen 2,3; Beispiele 1,2,4,5 & DE 196 50 286 A (...) 4. September 1997 (1997-09-04) in der Anmeldung erwähnt	1,3,8, 11-15
X	EP 0 960 901 A (NAKATO LAB INC) 1. Dezember 1999 (1999-12-01) das ganze Dokument	1,8, 11-14, 20,21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Januar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pamies Olle, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11802

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29. Februar 2000 (2000-02-29) & JP 11 300876 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 2. November 1999 (1999-11-02) Zusammenfassung	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 10, 17. November 2000 (2000-11-17) & JP 2000 202940 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 25. Juli 2000 (2000-07-25) Zusammenfassung	1,13
X	US 5 645 923 A (MATSUO RYUKICHI ET AL) 8. Juli 1997 (1997-07-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 64 -Spalte 4, Zeile 10; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele Spalte 5, Zeile 15 -Spalte 7, Zeile 39	1-5,8-14
A	EP 0 760 283 A (DAICEL CHEM) 5. März 1997 (1997-03-05) Seite 7, Zeile 25 - Zeile 30; Ansprüche; Beispiele 1,7 Seite 7, Zeile 51 -Seite 8, Zeile 12 Seite 9, Zeile 5 - Zeile 34	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11802

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0792846 A	03-09-1997	DE 19650286 A1 EP 0792846 A1	04-09-1997 03-09-1997
EP 0960901 A	01-12-1999	JP 2000071396 A EP 0960901 A2	07-03-2000 01-12-1999
JP 11300876 A	02-11-1999	KEINE	
JP 2000202940 A	25-07-2000	KEINE	
US 5645923 A	08-07-1997	JP 7268115 A CA 2133399 A1 DE 69416228 D1 DE 69416228 T2 EP 0646611 A1 EP 0878495 A2 JP 2790054 B2 JP 7164591 A KR 172625 B1 US 5589252 A	17-10-1995 31-03-1995 11-03-1999 24-06-1999 05-04-1995 18-11-1998 27-08-1998 27-06-1995 20-03-1999 31-12-1996
EP 0760283 A	05-03-1997	EP 0760283 A1 US 5770301 A JP 8309913 A WO 9628299 A1	05-03-1997 23-06-1998 26-11-1996 19-09-1996

THIS PAGE BLANK (15PT0)